Ueber Nitroäthylbenzole
und daraus hergestellte Tetrazofarbstoffe.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Joseph Flachslaender
aus Obenhausen (Schwaben).

Referent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung 20. December 1901.

Leipzig 1902.
Johann Ambrosius Barth.

Ueber Nitroäthylbenzole
und daraus hergestellte Tetrazofarbstoffe.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Joseph Flachslaender
aus Obenhausen (Schwaben).

Referent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung 20. December 1901.

Leipzig 1902.
Johann Ambrosius Barth.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, den Herren Prof. Dr. Gustav Schultz und Dr. G. Rohde für ertheilte Rathschläge bestens zu danken.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

HERRN

GRAFEN ERNST VON MOY

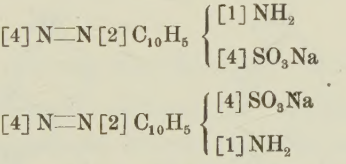
IN HOHER VEREHRUNG

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0102

Von den Disazofarbstoffen hat eine grössere Anzahl insofern eine ganz ungewöhnliche Bedeutung erlangt, als sie das Vermögen besitzen, Baumwolle direct zu färben. Der erste dieser sogenannten „substantiven Baumwollfarbstoffe“ war das von Paul Böttiger im Jahre 1884 erfundene und 1885 von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin in den Handel gebrachte Kongo. (D.R.P. 28753.) Es entsteht durch Combination des aus Benzidin erhaltenen Tetrazodiphenylchlorids mit Naphthionsäure. Da das Benzidin nach G. Schultz[1]) Di-p-amidodiphenyl ist und da das Kongo nach O. N. Witt[2]) bei der Reduction 1,2-Diamido-4-naphtalinsulfosäure liefert, so besitzt der Farbstoff als Handelsprodukt (Natriumsalz) die Constitution:



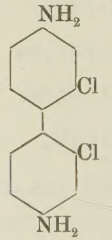
Ganz analog dem Benzidin verhält sich das aus o-Nitrotoluol dargestellte, homologe sog. o-Tolidin, von dem G. Schultz[3]) nachwies, dass es gleichfalls eine Diparadiamidodiphenylverbindung ist. Auch diese Base liefert nach dem Ueberführen in eine Tetrazoverbindung und Combination der letzteren mit Naphthionsäure und anderen Amidonaphtalinsulfosäuren Farbstoffe, welche Baumwolle direct färben. Diese Eigenschaft rührt zweifellos von dem Diphenylrest her[4]) und

[1]) Ann. Chem. **174**, 227.
[2]) Ber. **19**, 1719.
[3]) Ber. **17**, 467.
[4]) G. Schultz, die Chemie des Steinkohlentheers. 2. Aufl. 2, 257.

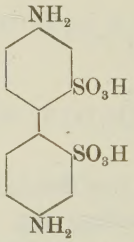
nicht von dem Rest der Naphthionsäure, andererseits ist aber auch die Constitution der Diphenylbase in Bezug auf die Anziehung zur Pflanzenfaser von ausschlaggebender Bedeutung; denn das dem Benzidin isomere, von G. Schultz[1]) entdeckte und als ortho-para-Diamidodiphenyl erkannte Diphenylin

$$C_6H_4[4]NH_2$$
$$[I]$$
$$|$$
$$[I]$$
$$C_6H_4[2]NH_2$$

liefert Azofarbstoffe, welche Baumwolle nur schwach färben. Es ist demnach der Dipara-diamidodiphenylrest, welcher dem Kongo die Fähigkeit ertheilt, sich mit der Pflanzenfaser zu verbinden. Dabei darf nicht unerwähnt bleiben, dass es auch Diparadiamidodiphenylverbindungen giebt, welche keine substantiven Baumwollfarbstoffe liefern, nämlich diejenigen, welche aus Metaderivaten des Nitrobenzols und Nitrotoluols durch Ueberführung in Hydrazoverbindungen und Umlagerung der letzteren in Diphenylbasen entstanden sind. In dieser Art verhält sich beispielsweise das aus meta-Chlornitrobenzol gebildete Dichlorbenzidin oder die aus meta-Nitrobenzolsulfosäure darstellbare Benzidindisulfonsäure:



(Dichlorbenzidin)



(Benzidindisulfosäure).

In beiden Verbindungen sind zwei Orthostellungen besetzt, was wahrscheinlich die Bildung von Baumwollfarbstoffen verhindert.

Diese Regel gilt jedoch nicht allgemein, da auch bei zwei besetzten Orthostellungen Baumwollfarbstoffe entstehen, falls nicht einzelne Atome oder andere Elemente oder einwerthige Atomgruppen in diese Orthostellungen an Stelle von Wasserstoff-

[1]) Ann. Chem. 207, 348.

atomen eingetreten sind, sondern eine zweiwerthige Gruppe wie z. B. die Methylengruppe: CH_2^{II} oder die Gruppe SO_2^{II}.

Aus dem Obigen ergiebt sich daher, dass diejenigen Basen, welche substantive Baumwollfarbstoffe liefern, eine bestimmte Constitution besitzen müssen.

Um nun einen weiteren Beitrag zu der Theorie dieser Farbstoffe zu liefern, schien es angezeigt, auch das aus o-Nitroäthylbenzol erhältliche, noch wenig bekannte Diamidodiäthyldiphenyl[1]) auf seine Fähigkeit, substantive Farbstoffe zu liefern, zu untersuchen. Ausserdem kam für unsere Untersuchung noch Folgendes in Betracht. Die Tolidinazofarbstoffe aus α-Naphtylaminsulfosäure zeichnen sich vor den analogen Benzidinfarbstoffen durch grössere Echtheit gegen Säuren aus. Es schien nun wichtig, nach dieser Richtung hin auch das höhere Homologe, das Diamidodiäthyldiphenyl, zu untersuchen.

Gelegentlich dieser Arbeit ist, wie sich im Folgenden ergeben wird, das Ausgangsmaterial für das Diamidodiäthyldiphenyl, das o-Nitroäthylbenzol und das gleichzeitig bei der Nitrirung von Aethylbenzol entstehende p-Nitroäthylbenzol näher untersucht worden.

I. Nitrirung des Aethylbenzols.

Die in der Technik angewandten Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol und Nitrotoluol lassen an Vollkommenheit nichts zu wünschen übrig. Mehrere vergleichende kleinere Vorversuche, welche angestellt wurden, um die verschiedene Intensität der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Benzol, Toluol und Aethylbenzol kennen zu lernen, ergaben das Resultat, dass die Stärke dieser Einwirkung vom Benzol zum Aethylbenzol merklich im Abnehmen begriffen ist. Während bei gewöhnlicher Temperatur die Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol eine plötzliche, energische Reaction hervorruft, so verläuft der Nitrirprocess beim Toluol zwar ziemlich kräftig, doch mit wesentlich geringerer Energie und die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Aethyl-

---

[1]) G. Schultz, Ber. 17, 473.

benzol unter den gleichen Bedingungen ist im Verhältniss eine ungleich mildere und schwächere.

Zur leichten und bequemen Regulirung des Processes wurde folgender Apparat benutzt.

Ein Rundkolben mit sehr weiter Oeffnung, welcher die zu nitrirende Flüssigkeit enthielt, wurde mit einem dreifach durchbohrten Kork versehen. In der mittleren Bohrung befand sich ein Walther'scher Kühler, durch welchen ein Witt'scher Rührer ging. In den beiden anderen Oeffnungen steckte je ein Thermometer und ein Tropftrichter. Der letztere diente zur Aufnahme des Säuregemisches. Der Witt'sche Rührer war mit einer Turbine in Verbindung gesetzt.

Mit Hilfe dieses Apparates wurden zunächst Nitrirungen von Benzol und Toluol vorgenommen und die Ausbeuten an den Mononitroderivaten bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden 100 Grm. Benzol mit einer Mischung von

110 Grm. HNO_3 vom spec. Gew. 1,456
und 143 Grm. H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,842

behandelt.

Diese Mischung entspricht einer Gewichtsmenge von 85,58 Grm. Salpetersäure. Zur Nitrirung von 100 Grm. Benzol sind theoretisch 80,75 Grm. Salpetersäure nöthig, so dass ein Ueberschuss von 4,83 Grm. Säure zur Anwendung kam. Vorstehendes Säuregemisch, durc htropfenweises Zufliessenlassen zu 100 Grm. Benzol gegeben, bewirkte die Bildung von 95%—96% Mononitrobenzol, wenn dabei stets kräftig gerührt, anfangs gut gekühlt und dann im späteren Verlaufe der Reaction die Temperatur in den Grenzen 35°—40° gehalten wurde. Bei höherer Temperatur war auch bei noch so langsamem Zutritt des Säuregemisches die Bildung von Dinitrobenzol nicht zu vermeiden, während bei correct geführtem Processe auch nicht eine Spur dieses Körpers beobachtet werden konnte.

Unter den gleichen Bedingungen mit Toluol angestellte Versuche liessen die Thatsache erkennen, dass zwar auch hier in Folge der energischen Einwirkung der Salpetersäure diese nur sehr langsam zugegeben und nach anfänglicher Kühlung die Temperatur im Hauptverlaufe des Processes nicht über 45°—55° gesteigert werden darf, dass aber am Ende der

Reaction die Temperatur auf ca. 100° erhöht werden muss, um eine vollständige Nitrirung herbeizuführen; denn das nur bis zu 55° erwärmte Produkt enthält noch wesentliche Mengen unveränderten Toluols. Die Zunahme von Nitrobenzol, bezw. Nitrotoluolen in der Reactionsflüssigkeit wirkt also hemmend auf die Nitrirung ein.

Auch beim Toluol ist die Innehaltung einer gewissen Temperaturgrenze unerlässliche Bedingung für einen quantitativen Verlauf des Processes. Mit Leichtigkeit konnte eine Ausbeute von ca. 95% der isomeren Mononitrotoluole erzielt werden. Die Bildung höherer Nitrokörper und Oxydation der Seitenkette fanden also bis zu 100° in ganz geringem Masse statt, während beim Ueberschreiten von 115° sowohl starke Oxydation als weitergehende Nitrirung eintrat.

Diese Beobachtungen gaben die Richtschnur für die Nitrirung des Aethylbenzols. Dieser Kohlenwasserstoff wurde bereits vor längerer Zeit von Beilstein und Kuhlberg[1]) nitrirt, wobei zwei isomere Nitroderivate: α- und β-Nitroäthylbenzol erhalten wurden, welche heute als p- und o-Nitroäthylbenzol bezeichnet werden.

Ueber die Ausführung der Nitrirung berichten Beilstein und Kuhlberg wie folgt:

„Das reine Aethylbenzol wurde allmählig und unter guter Kühlung mit dem Gemisch von zwei Volumen käuflicher, rauchender Salpetersäure und ein Volumen roher Salpetersäure übergossen und nach erfolgter Lösung mit Wasser gefällt u. s. w.“

Bei einer derartig ausgeführten Nitrirung wurden zwar die beiden isomeren Mononitroderivate des Aethylbenzols erhalten, allein wohl nur in verhältnissmässig geringer Ausbeute, da bei niederer Temperatur zwar Nitrirung eintritt — die Reaction ist anfangs ziemlich energisch — aber bei einem gewissen Grade fast vollständig aufhört, wenn nicht die Temperatur allmählich bis weit über 100° gesteigert wird. Beim Nitriren von Aethylbenzol mit dem oben erwähnten Säuregemisch resultirten bei einer Temperatur bis zu 55° nur

[1]) Ann. Chem. **156**, 206.

58%—59% Nitrirprodukt, während der übrige, bei der Destillation mit Wasserdampf übergehende Theil aus unangegriffenem Aethylbenzol bestand. Diese Erscheinungen insgesammt veranlassten die in den nachfolgenden Versuchen eingehaltenen Modificationen des Verfahrens.

Bei jedem Versuch gelangten 100 Grm. Aethylbenzol zur Nitrirung. Das Säuregemisch (entsprechend dem beim Benzol verwendeten) bestand aus:

82,5 Grm. Salpetersäure, spec. Gew. 1,456 } spec. Gew. der
107,6 Grm. Schwefelsäure, spec. Gew. 1,842 } Mischung = 1,695.

1. Versuch. Das Säuregemisch wurde sehr langsam und anfangs unter guter Kühlung bei fortwährend starkem Rühren zu dem Aethylbenzol gegeben und die Temperatur die ersten beiden Stunden nicht über 45° hinaufgelassen. Die Reaction, welche anfangs ziemlich energisch eintritt, verliert an Intensität bald immer mehr und mehr, um schliesslich fast ganz aufzuhören. Allmähliche Steigerung der Temperatur auf dem Wasserbade und einstündiges Erhitzen in demselben, führten eine sichtbare Veränderung herbei. Es entwickelten sich bald Salpetersäuredämpfe, die anfangs gelbe Oelschicht wurde rothbraun, die Säureschicht erschien dunkel. Rückstandssäure und Nitrirschicht wurden mittels Scheidetrichter getrennt, letztere mehrmals mit Wasser gewaschen und mit stark verdünnter Natronlauge zur Entfernung der sauren Bestandtheile ausgeschüttelt. Die Destillation mit Wasserdampf ergab: 118 Grm. Rohnitrirprodukt, das sich durch Fractioniren in zwei Hauptbestandtheile trennen liess. Der eine Bestandtheil vom Siedepunkt 220°—250° war wesentlich ein Gemenge der beiden isomeren Nitrokörper, der andere Theil hatte die Siedetemperatur 135°—160° und bestand demnach fast ausschliesslich aus unangegriffenem Aethylbenzol. Es resultirten ca. 100 Grm. Nitroprodukt (Gemenge der Isomeren), was einer Ausbeute von 70,2% entspricht. Die Oelschicht enthielt auch in kleinen Mengen einen weissen, festen Körper, welcher wahrscheinlich ein Dinitroprodukt war.

Das ziegelroth erscheinende, alkalische Waschwasser hinterliess beim Abdampfen eine schmierige, in Wasser leicht lösliche Substanz. Das spec. Gew. der Rückstandssäure betrug 1,57.

Dieser Versuch, sowie der 58%—59% Nitrokörper liefernde Vorversuch haben gezeigt, dass unter diesen Umständen eine ausreichende Nitrirung nicht stattfindet. Das ganze Verhalten wies darauf hin, dass die Einwirkung bei höherer Temperatur zu kurze Zeit stattgefunden hatte, bezw. dass die Temperatur nicht hoch genug war.

2. Versuch. Es wurden hier dieselben Bedingungen eingehalten wie bei Versuch 1 mit der einzigen Abänderung, dass statt einer Stunde zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Am Schlusse des Processes zeigte sich eine Veränderung in der Weise, dass die Oelschicht bedeutend dunkler gefärbt war wie im ersten Fall, die Säureschicht hingegen war heller. Durch dieselbe Behandlung wie beim ersten Versuch resultirten 113 Grm. Rohnitrirprodukt[1]) vom Siedepunkt 220°—250°, entsprechend 79,3% Ausbeute. Durch eine Stunde längeres Erhitzen auf dem Wasserbade hatten sich also nur 13 Grm. Nitrokörper mehr gebildet. Unverändertes Aethylbenzol waren ca. 10 Grm. vorhanden, so dass sich auch hier der Process als unvollendet darstellte. Das spec. Gew. der Rückstandssäure betrug 1,57. Mit den Resultaten des ersten Versuches verglichen, ist in diesem Falle wohl eine Zunahme von 10% Nitroprodukt zu constatiren, andererseits jedoch auch ein grösserer Verlust (10,7%) durch weitergehende Reactionen, wie höhere Nitrirung und Oxydation der Seitenkette bezw. Zersetzung zu bezeichnen.

3. Versuch. Die Bedingungen bei diesem Versuche wurden im Allgemeinen denjenigen der vorhergehenden Processe angepasst. Das Erhitzen auf dem Wasserbade begann indes viel früher wie im Versuch 1 und 2 und dauerte $4\frac{1}{2}$ Stunden. Das Resultat erschien allerdings in der Hinsicht als ein besseres, als eine vermehrte Ausbeute von Nitroprodukt constatirt wurde, andererseits jedoch zeigte sich eine wesentliche Oxydation der Seitenkette, resp. Bildung anderer Reactionsprodukte. Von unverändertem Aethylbenzol konnten nur mehr 2 Grm. isolirt werden. Es resultirten 122 Grm. Rohnitrir-

[1]) Unter Rohnitrirprodukt ist das von Aethylbenzol zum grössten Theil getrennte Gemenge der Isomeren verstanden.

produkt vom Siedep. 220°—250°, entsprechend 85,6 % Ausbeute.

Wie im vorhergehenden Falle ist also auch hier ein relativ grosser Verlust an Aethylbenzol durch Nebenreactionen zu verzeichnen. Die Rückstandssäure (spec. Gew. 1,58) und die sauren Waschwasser hinterliessen beim Ausäthern und Abdestilliren des Aethers einen gelblichweissen, festen Körper in verhältnissmässig grösserer Menge, wie bei den vorhergehenden Untersuchungen; ebenso war der Rückstand beim Eindampfen der alkalischen Waschwasser ziemlich bedeutend.

4. Versuch. Während bei den vorhergehenden Versuchen das Säuregemisch in ca. 1—1 1/2 Stunden zugegeben wurde, geschah dies in vorliegendem Falle in einem Zeitraum von ca. 3 Stunden. Dabei wurde, namentlich im ersten Drittel des Säurezutritts, ein derartig langsames Tempo eingehalten, dass die Temperatur bei Wasserkühlung nicht über 30° stieg, weil gemäss den gemachten Erfahrungen zu Anfang des Processes die grösste Gefahr für weitergehende Reactionen vorhanden schien. Bei weiterer Säurezugabe wurde dann allmählich höher und schliesslich zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt; sodann wurde die Temperatur während einer Stunde sehr langsam auf dem Sandbade auf 135° gesteigert. In der Oelschicht zeigte sich zwar in ganz geringen Mengen ein weisser, fester Körper (wahrscheinlich ein Dinitro- bezw. Trinitrokörper), das ausgeätherte saure Waschwasser und die Rückstandssäure (spec. Gew. 1,64) enthielten jedoch relativ wenig feste Substanz. Es resultirten 135 Grm. Rohnitrirprodukt vom Siedep. 220°—250° entsprechend einer Ausbeute von 94,6 %. Während bei allen vorhergehenden Untersuchungen die Säure beim Beginne des Erhitzens auf dem Wasserbade schon vollständig zugegeben war, erfolgte der Zutritt der Hauptmenge des Säuregemisches bei diesem Versuche erst während des Erwärmens auf dem Wasserbade.

5. Versuch. Die Bedingungen waren wie bei Versuch 4, indem 1 1/2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, 2 Stunden auf dem Wasserbade und 1 Stunde auf dem Sandbade bei ca. 135° gearbeitet wurde. Die Zeit der Säurezugabe war ca. 3 Stunden. Es wurden erhalten 135,5 Grm. Rohnitrir-

produkt, entsprechend 95,1 % Ausbeute. Das spec. Gew. der Rückstandssäure betrug 1,65.

6. Versuch. Die Bedingungen waren wie bei 4 und 5. Es entstanden 138 Grm. Rohnitrirprodukt, entsprechend einer Ausbeute von 96,8 %. Das spec. Gewicht der Rückstandssäure betrug 1,64.

7. Versuch. Bedingungen wie bei 4, 5 und 6. Es entstanden 134,5 Grm. Rohnitrirprodukt gleich 94,4 % Ausbeute. Das spec. Gew. der Rückstandssäure betrug 1,64.

Die vorstehenden Untersuchungen haben klargelegt, dass die Zeitdauer der Nitrirung, allmählich Steigerung und Innehaltung einer bestimmten Grenze der Temperatur, ferner sehr langsamer Zutritt der Nitrirsäure bei kräftigem Rühren die bestimmenden Factoren für eine gute Ausbeute von Mononitroäthylbenzolen sind.

II. Trennung der isomeren Nitroäthylbenzole.

Es war von vornherein anzunehmen, dass die naheliegenden und hohen Siedepunkte der isomeren Nitroäthylbenzole eine Trennung sehr erschweren würden. Die Befürchtung, es wäre beim Fractioniren bei gewöhnlichem Luftdruck ein grosser Verlust durch weitgehende Zersetzungen unvermeidlich, hat sich auch als gerechtfertigt erwiesen. Um daher eine langwierige und zeitraubende Fractionirung im Vacuum zu umgehen, wurde zunächst versucht, eines der beiden Isomeren in festem Zustande zu gewinnen, was eine sehr bequeme Trennung ermöglicht hätte. Versuche mit Kältemischungen bis zu —30° führten keinen der Bestandtheile in den festen Aggregatzustand über, während mit Kohlensäureschnee oder flüssiger Luft beide mit Leichtigkeit fest wurden. Eine Trennung war jedoch trotz vieler Bemühungen auf diesem Wege nicht möglich, da bei langsamem Wärmezutritt nicht etwa das eine der Isomeren schmolz und das andere fest blieb, sondern beide zu gleicher Zeit wieder flüssig wurden, so dass man schliesslich doch zum Fractioniren im Vacuum greifen musste. Nach ca. 80 maligem Fractioniren, wobei die einzelnen Fractionen zwischen

je 2° aufgefangen wurden, theilte sich die Flüssigkeit in zwei Hauptbestandtheile vom Siedep. 220°—230° und 242°—250° mit einer geringen Quantität Mittelfraction. Die weitere Fractionirung geschah bei gewöhnlichem Luftdruck und nach nochmaliger ca. 100facher Wiederholung trat Siedepunktsconstanz ein bei 223°—224° (corr. S. P.) beim niedriger siedenden Antheil und bei 241°—242° beim höher siedenden Körper. Das Gemisch der beiden Isomeren enthielt $^2/_3$ o-Nitroäthylbenzol und $^1/_3$ p-Nitroäthylbenzol.

Um festzustellen, ob meta-Nitroäthylbenzol entstanden sei, wurde die Mittelfraction mit Chromsäuregemisch (4 Tl. $K_2Cr_2O_7$ und 6 Tl. H_2SO_4, verdünnt mit 3 Vol. H_2O) oxydirt. Die Behandlung der Oxydationsprodukte zur Trennung der eventuell entstandenen meta-Nitrobenzoësäure von para-Nitrobenzoësäure nach der Methode von P. Griess[1]) ergab die Abwesenheit von meta-Nitrobenzoësäure, also auch von meta-Nitroäthylbenzol.

In Kohlensäureschnee gestellt, ging sowohl ortho- wie para-Nitroäthylbenzol in den festen Aggregatzustand über. Die Farbe der festen, krystallisirten Körper entspricht der im flüssigen Zustande. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt sofortige Verflüssigung ein. Die hierbei festgestellten Schmelzpunkte waren bei:

ortho-Nitroäthylbenzol — 23°
para-Nitroäthylbenzol — 32°.

Zur näheren Charakterisirung des p-Nitroäthylbenzols wurde das noch nicht beschriebene Natriumsalz der Monosulfosäure dargestellt. Dasselbe krystallisirt in sehr schönen, langen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$C_6H_3.(C_2H_5).(NO_2).(SO_3Na) + 2H_2O.$$

I. 0,4260 Grm. Substanz gaben 0,0531 Grm. H_2O und 0,1045 Grm. Na_2SO_4.

II. 0.2680 Grm. Substanz gaben 0,0332 Grm. H_2O und 0,0656 Grm. Na_2SO_4.

---

[1]) Ber. 12, 443.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Na	7,96	7,95	7,93 %
H_2O	12,45	12,47	12,38 „ .

Die Untersuchung der Rückstandssäure und der sauren Waschwässer, welche bei der Reinigung des rohen Nitroäthylbenzols entstanden waren, zeigte, dass dieselben 1, 2, 4-Dinitrobenzoësäure (Schmelzp. 179°) und p-Nitrobenzoësäure enthielten. Daneben hatten sich kleine Mengen eines nitrirten Phenols gebildet.

III. Umwandlung von o-Nitroäthylbenzol in Diamidodiäthyldiphenyl.

Zur Herstellung dieser von G. Schultz[1]) zuerst erhaltenen Base wurden folgende Versuche angestellt. In einem Rundkolben von ca. $^1/_2$ Liter Inhalt wurden 10 Grm. ortho-Nitroäthylbenzol in 10 Grm. Alkohol gelöst, auf 80° erwärmt und unter stetem leichtem Kochen am Walther'schen Rückflusskühler allmählich 6,8 Grm. Zinkstaub eingetragen. Während 3stündigen Kochens wurde dann eine Mischung von 1,4 Grm. Natronlauge (35° Bé) und 1,4 Grm. Alkohol zugesetzt; es wurde hierauf weitere 3 Stunden lang gekocht unter nochmaliger Zugabe von 6,8 Grm. Zinkstaub in kleinen Portionen. Unter häufigem Umschütteln wurde das Erhitzen noch 2 Stunden lang fortgesetzt, jedoch ohne das Ende der Reduction zu erreichen. Bei weiterem Zusatz von Zinkstaub trat nach $^1/_2$ stündigem Kochen momentan Farbenumschlag ein. Die intensiv rothe Farbe des Azokörpers verschwand, und die Lösung erschien in gelblichgrünem Tone, zum Zeichen dass die Reduction beendet ist.

Zur Umlagerung der Hydrazoverbindung wurden 100 Grm. Alkohol zugegeben und 10 Minuten lang gekocht, um die Hydrazoverbindung in Lösung zu bringen. Diese alkoholische Lösung wurde dann mittels Saugpumpe schnell in eine heisse Lösung

[1]) Ber. 17, 473.

von 40 Grm. concentrirter Salzsäure in 40 Ccm. Wasser filtrirt. Dabei schied sich das salzsaure Salz der Diphenylbase sofort in voluminösen Flocken aus. Der Zinkschlamm wurde noch mehrmals mit Alkohol ausgezogen und die Umlagerung des gelösten Hydrazokörpers in der obigen Weise bewerkstelligt. Wenn auch der weitaus grösste Theil des Hydrazokörpers im ersten alkoholischen Auszug vorhanden war, so befanden sich doch in den weiteren alkoholischen Lösungen noch ganz beträchtliche Mengen davon. Die Ausbeute betrug ca. 68 %.

Beim Ueberdestilliren des Filtrates wird die anfänglich roth gefärbte Lösung immer dunkler braunroth und mit dem Alkohol geht ein roth gefärbtes Oel über, das auch G. Schultz in seiner Abhandlung über die Base angiebt. Die Farbe des Filtrates des salzsauren Salzes der Base ist eine rothviolette, genau so wie beim Benzidin und Tolidin.

Den früheren Angaben von G. Schultz sind zur Charakterisirung der Base noch folgende hinzuzufügen:

Die Base bildet ein Dichlorhydrat in Form prachtvoll perlmutterglänzender Blättchen, die sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol lösen. Die Analyse ergab:

0,5420 Grm. Subst. gaben 0,4876 Grm. AgCl und 0,0021 Grm. Ag

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2.2HCl$:	Gefunden:
Cl	22,44	22,23 %.

Ein Monochlorhydrat, wie es leicht beim Benzidin entsteht, wurde nicht beobachtet.

Die aus dem Chlorhydrat erhaltene freie Base erwies sich als eine dunkle, harzige, nicht krystallisationsfähige Masse.

Die Dibenzylidenverbindung der Base scheidet sich, wenn man die alkoholische Lösung letzterer einige Stunden lang auf dem Wasserbade mit Benzaldehyd erwärmt, beim Erkalten direct krystallisirt aus. Aus Alkohol, worin die Verbindung schwer löslich ist, lässt sie sich reinigen. Sie bildet sehr schöne, gelbe Nädelchen, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter löslich in heissem Alkohol sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 124°—125°. Durch verdünnte mineralische Säuren tritt Zerlegung ein unter Abspaltung von Benzaldehyd.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2640 Grm. Subst. gaben 0,8355 Grm. CO_2 u. 0,1698 Grm. H_2O.
II. 0,2464 Grm. Subst. gaben 0,7793 Grm. CO_2 u. 0,1573 Grm. H_2O.
0,2254 Grm. Subst. gaben 14,5 Ccm. N bei 12° und 718 Mm. B.

	Berechnet für $C_{30}H_{28}N_2$:	Gefunden: I.	II.
C	86,54	86,23	86,26 %
H	6,73	7,15	7,09 „
N	6,73	6,95	—.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der salzsauren Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung im Ueberschuss scheidet sich momentan ein grüner Krystallbrei aus, der sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Es wurden schliesslich prachtvoll gelbe, goldglänzende Blättchen erhalten, die in Wasser und heissem Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich sind und ohne zu schmelzen bei 225° unter anfänglichem Braunwerden eine vollständige Zersetzung erleiden. Die Analyse, welche nach Vermischen des Körpers mit Kupferoxyd leicht ausgeführt werden konnte, ergab die Formel für das Dipikrat der Base.

I. 0,2852 Grm. Subst. gaben 0,5003 Grm. CO_2 u. 0,1027 Grm. H_2O.
II. 0,3014 Grm. Subst. gaben 0,5288 Grm. CO_2 u. 0,1101 Grm. H_2O.
0,2469 Grm. Substanz gaben 36,5 Ccm. N bei 15° und 712 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{28}H_{26}N_8O_{14}$:	Gefunden: I.	II.
C	48,14	47,84	47,85 %
H	3,72	4,00	4,06 „
N	16,05	16,20	—.

Beim Umkrystallisiren dieses Dipikrates aus Alkohol ohne weiteren Pikrinsäurezusatz fand hydrolytische Spaltung unter Ausscheidung des in Alkohol und Wasser sehr schwer löslichen Monopikrates der Base statt. Dasselbe stellt gelbe, glänzende Nädelchen vor, die sich ebenfalls, ohne zu schmelzen, bei 225°—230° zersetzen. Die Analyse ergab die empirische Zusammensetzung: $C_{22}H_{24}N_5O_7$.

I. 0,2058 Grm. Subst. gaben 0,4218 Grm. CO_2 u. 0,0982 Grm. H_2O.
II. 0,1871 Grm. Subst gaben 0,3837 Grm. CO_2 u. 0,0889 Grm. H_2O.
0,2212 Grm. Substanz gaben 29,2 Ccm. N bei 14° und 714 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_5O_7$:	Gefunden: I.	II.
C	56,17	55,90	55,93 %
H	5,11	5,30	5,28 „
N	14,89	14,94	—.

Bei dieser Gelegenheit wurde vergleichsweise das Verhalten von Pikrinsäure gegen Benzidin und Tolidin studirt.

Eine alkoholische Benzidinlösung wurde mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung im Ueberschuss versetzt. Es entstand ein gelblichgrüner Niederschlag, der sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol (mit erheblichem Pikrinsäurezusatz) und auch beim Stehenlassen in dieser alkoholischen Lösung nach einigen Tagen vollständig in Benzidin und Pikrinsäure zersetzte. In absolut alkoholischer Lösung, worin dann die Reaction ausgeführt wurde, erwies sich der ausgefallene Körper als beständig, so dass der Zersetzungsvorgang eine hydrolytische Spaltung darstellt. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich, zersetzt sich der neue Körper bei 190° unter denselben Erscheinungen, wie das bereits oben beschriebene Pikrat der Diäthyldiphenylbase ohne zu schmelzen. Die ausgeführte Elementaranalyse, die sich mit Kupferoxyd auch hier leicht ausführen liess, ergab das Vorhandensein eines Dipikrates des Benzidins von der empirischen Zusammensetzung: $C_{24}H_{18}N_8O_{14}$.

I. 0,2479 Grm. Subst. gaben 0,4054 Grm. CO_2 u. 0,0692 Grm. H_2O.
II. 0,1892 Grm. Subst. gaben 0,3095 Grm. CO_2 u. 0,0518 Grm. H_2O.
0,2014 Grm. Subst. gaben 31,4 Ccm. N bei 14° und 716 Mm. B.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_8O_{14}$:	Gefunden: I.	II.
C	44,86	44,60	44,62 %
H	2,80	3,10	3,04 „
N	17,45	17,28	—.

Weiter wurde eine alkoholische Tolidinlösung mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung im Ueberschuss versetzt, wobei ein hellgelber, krystallisirter Niederschlag ausfiel. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol trat ebenfalls Zersetzung ein, wenn auch nicht so schnell und leicht, wie beim Pikrat des Benzidins. Beim Stehenlassen des Niederschlags in der alkoholischen

Lösung begann zwar eine Spaltung sofort, allein eine völlige Trennung in Tolidin und Pikrinsäure, wie dies beim Benzidinpikrat der Fall ist, erfolgte selbst nach Wochen nicht und es scheint ein bestimmter Gleichgewichtszustand in der Lösung einzutreten. Dabei bildete sich vorwiegend ein hellroth gefärbter Körper mit gelben Partikelchen gemengt. Leider liess sich derselbe nicht isoliren; es liegt aber die Wahrscheinlichkeit sehr nahe, dass durch theilweise hydrolytische Spaltung hervorgerufen das Monopikrat des Tolidins vorgelegen hat.

In absolut alkoholischer Lösung war auch der erhaltene Niederschlag beständig. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Pikrat des Benzidins. Beim Erhitzen beginnt die Zersetzung bei 215° ohne Schmelzen. Dass ein Dipikrat des Tolidins vorlag, ergab die Analyse:

I. 0,1731 Grm. Subst. gaben 0,2937 Grm. CO_2 u. 0,0545 Grm. H_2O.
II. 0,2120 Grm. Subst. gaben 0,3596 Grm. CO_2 u. 0,0675 Grm. H_2O.
0,1883 Grm. Subst. gaben 28,6 Ccm. N bei 13° und 714 Mm. B.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}N_8O_{14}$:	Gefunden: I.	II.
C	46,57	46,27	46,26 %
H	3,28	3,50	3,54 „
N	16,72	16,86	—.

Das Verhalten der Pikrate der drei homologen Basen: Benzidin, Tolidin und Diamidodiäthyldiphenyl in wässriger Lösung und beim Erhitzen steht mit dem Grade der Homologie der Basen im Zusammenhang und zwar dergestalt, als sich das Benzidin als die schwächste, das Diamidodiäthyldiphenyl als die stärkste Base unter ihnen erweist, während das Tolidin in der Mitte steht. Analog ist das Verhalten beim Erhitzen. Es liegen die Zersetzungspunkte des Dipikrates des Benzidins bei 190°, des von Tolidin bei 215° und des dipikrinsauren Diamidodiäthydiphenyls bei 225°.

Analog sind ferner die Löslichkeitsverhältnisse der schwefelsauren Salze in Wasser. Benzidinsulfat ist in Wasser fast unlöslich, Tolidinsulfat schwer löslich, schwefelsaures Diamidodiäthyldiphenyl verhältnissmässig leicht löslich.

Die Mutterlaugen des salzsauren Salzes des Diamidodiäthyldiphenyls wurden eingedampft, und der harzige, schmierige Rückstand mit Thierkohle in wässriger Lösung gekocht. Beim

Eindampfen des salzsauren Filtrates hinterblieb ein in Blättchen krystallisirender, noch ziemlich unreiner Körper.

Die wässrige Lösung desselben wurde mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, ausgeäthert und der Aether abdestillirt. Der Rückstand war theils ein öliges, theils ein harziges Produkt. Das erstere wurde von der harzigen Masse abgegossen und mehrmals im Vacuum fraktionirt. Schliesslich resultirte als Hauptbestandtheil desselben ortho-Amidoäthylbenzol vom Siedep. 216°—218°.

Die harzige Masse, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, die Lösung zur Trockene verdampft und die zurückbleibenden Blättchen von brauner Farbe durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin sie sich zum Unterschied vom salzsauren Salz der Hauptbase schwer lösten, gereinigt.

Die Analyse dieses salzsauren Salzes ergab die Zusammensetzung: $C_{16}H_{20}N_2.2HCl$.

I. 0,2534 Grm. Subst. gaben 0,5697 Grm. CO_2 u. 0,1651 Grm. H_2O.
II. 0,2003 Grm. Subst. gaben 0,4502 Grm. CO_2 u. 0,1284 Grm. H_2O.
0,3160 Grm. Subst. gaben 0,2808 Grm. AgCl u. 0,0048 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2.2HCl$:	Gefunden: I.	II.
C	61,54	61,32	61,30 %
H	7,05	7,24	7,12 „
N	8,97	9,24	—
Cl	22,44	22,31	—
	100,00	100,11.	

Die freie Base konnte, wie bereits erwähnt, nicht krystallisirt erhalten werden. Sie stellte sich dar als eine zähe, syrupartige Substanz, die sich in Alkohol und Aether löste.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung der Base mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade scheidet sich beim Erkalten die Monobenzylidenverbindung in glänzenden, sehr schönen Blättchen aus. Der Körper schmilzt bei 110°—112° und ist in Alkohol und Benzol löslich. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_{23}H_{24}N_2$.

I. 0,1646 Grm. Subst. gaben 0,5033 Grm. CO_2 u. 0,1080 Grm. H_2O.
II. 0,2005 Grm. Subst. gaben 0,6148 Grm. CO_2 u. 0,1335 Grm. H_2O.
0,1932 Grm. Subst. gaben 15,1 Ccm. N bei 13° und 712 Mm. B.

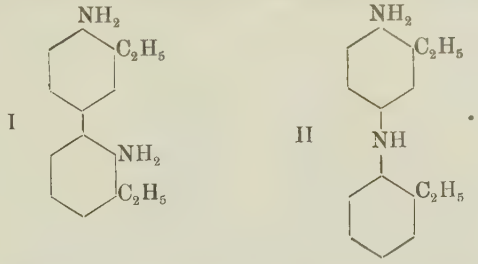
	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2$:	Gefunden: I.	II.
C	83,89	83,40	83,62 %
H	7,60	7,30	7,40 „
N	8,51	8,62	—.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes der Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung fiel ein Pikrat in gelben Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol eine prachtvoll goldgelbe Farbe annahmen. Sie waren in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und zersetzten sich beim Erhitzen bei 235°—240° ohne zu schmelzen. Die Analyse bestätigte das Vorliegen eines Monopikrates von der Zusammensetzung: $C_{22}H_{24}N_5O_7$.

I. 0,2508 Grm. Subst. gaben 0,5143 Grm. CO_2 u. 0,1198 Grm. H_2O.
II. 0,1796 Grm. Subst. gaben 0,3683 Grm. CO_2 u. 0,0850 Grm. H_2O.
0,2650 Grm. Subst. gaben 36,1 Ccm. N bei 16° und 716 Mm. B.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_5O_7$:	Gefunden: I.	II.
C	56,17	55,91	55,92 %
H	5,11	5,31	5,26 „
N	14,89	14,95	—.

Mit Eisenchlorid giebt die stark verdünnte salzsaure Lösung der neuen Base eine intensiv blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von einem Ueberschuss concentrirter Salzsäure wieder verschwindet. Leider war es in Folge der geringen Mengen der vorliegenden Base nicht möglich, weitere Reactionen zur sicheren Feststellung der Constitution derselben vorzunehmen und so die Frage zu entscheiden, ob eine Diphenylbase (I) oder eine Diphenylaminbase (II) vorgelegen hat.



Die Monobenzylidenverbindung, das Monopikrat und die Färbung mit Eisenchlorid sprechen für die Base II, also für die Diphenylaminbase.

Zusammenstellung der in obigen Abschnitten behandelten Verbindungen.

Name	empirische Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in Wasser, Alkohol u. a. Bemerkungen
1. ortho-Nitroäthylbenzol	$C_8H_9NO_2$	— 23°	223°—224°	werden durch Kohlensäure oder flüssige Luft fest.
2. para-Nitroäthylbenzol	$C_8H_9NO_2$	— 32°	241°—242°	
3. para-nitroäthylbenzolsulfosaures Natrium	$C_8H_8NSO_5Na$	—	—	Leicht löslich in Wasser. Schöne lange Nadeln.
4. Diphenylbasen:	$C_{16}H_{20}N_2$	—	—	
a) Dimeta-diäthyl-dipara-diamido-diphenyl	$C_{16}H_{20}N_2$	—	—	
α) salzsaures Salz der Base	$C_{16}H_{20}N_2.2HCl$	—	—	perlmutterglänzende, in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen.
β) Dibenzylidenverbindung	$C_{30}H_{28}N_2$	124°—125°	—	unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol.
γ) Pikrate der Base	—	—	—	
γ_1) Dipikrat	$C_{28}H_{26}N_8O_{14}$	bei 225° tritt Zersetzung ein	—	In Wasser und heissem Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche, goldglänzende Blättchen.
γ_2) Monopikrat	$C_{22}H_{24}N_5O_7$	bei 225°—230° tritt Zers. ein	—	In Wasser und Alkohol sehr schwer lösliche, gelbe, glänzende Blättchen.
b) Diphenylbase, bezw. Diphenylaminbase unbek. Constitution	$C_{16}H_{20}N_2$	—	—	
α) HCl-Salz	$C_{16}H_{20}N_2$	—	—	In Alkohol schwer lösliche Blättchen.
β) Monobenzylidenverbindung	$C_{23}H_{24}N_4$	110°—112°	—	Glänzende Blättchen, in Alkohol und Benzol löslich.
γ) Monopikrat	$C_{22}H_{24}N_5O_7$	bei 235°—240° Zersetzung	—	Goldglänzende Blättchen, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich.
5. Dipikrat des Benzidins	$C_{24}H_{18}N_8O_{14}$	zersetzt sich bei 190°	—	Gelbes krystall. Pulver. In Wasser u. Alkohol leicht, in Aether sehr schwer lösl.
6. Dipikrat des Tolidins	$C_{26}H_{22}N_8O_{14}$	zersetzt sich bei 215°	—	Grünlichgelbes Pulver. Löslichkeit wie beim Dipikrat des Benzidins.

Beide sind nur in absolut albohol. Lösung beständig.

III. Tetrazofarbstoffe aus Diamidodiäthyldiphenyl.

Das Diamidodiäthyldiphenyl lässt sich mit 2 Mol. Natriumnitrit leicht diazotiren. Die erhaltene Tetrazoverbindung liefert mit den bekannten Componenten Disazofarbstoffe, welche an die aus o-Tolidin erhaltenen sehr erinnern.

Es wurden die mit Naphthionsäure, 2-Naphtylamin-6-sulfosäure, Salicylsäure und 1-Amido-8-naphtol-3-6-disulfosäure erhaltenen in grösserer Menge dargestellt und eingehender untersucht.

Dabei ergab sich, dass die Tetrazoverbindung mit Naphthionsäure noch schwieriger combinirt als das Tetrazoditolyl, welches wieder schwieriger als Tetrazodiphenylchlorid sich mit Naphthionsäure verbindet.

Im Uebrigen zeigt dieser dem Kongo (aus Benzidin) und Benzopurpurin 4 B (aus Tolidin) analoge Farbstoff folgende Eigenschaften:

Die Löslichkeit des Farbstoffes (Natronsalz) in Wasser ist schwerer als die von Benzopurpurin 4 B, welches wieder schwerer löslich ist als Kongo. Er krystallisirt aus Wasser in grünlich schimmernden Kryställchen.

I. 0,2690 Grm. Substanz gaben 0,0458 Grm. Na_2SO_4.
II. 0,2892 Grm. Substanz gaben 0,04888 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Na	5,35	5,12	5,18 %.

Gegen Licht und Säure (Essigsäure) ist der neue Farbstoff echter als Benzopurpurin 4 B, welches seinerseits echter als Kongo ist.

Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle schwächer als Benzopurpurin 4 B, welches schwächer als Kongo färbt. Aehnliche Unterschiede, wie sie die Farbstoffe aus den drei Basen Benzidin, Tolidin und Diamidodiäthyldiphenyl einerseits und Naphthionsäure andererseits zeigen, wurden auch bei den Farbstoffen aus den drei Basen mit anderen Componenten, namentlich 2-Naphtylamin-6-sulfosäure erhalten.

Während z. B. der Farbstoff (Natronsalz) aus Tetrazodiphenyl und 2-Naphtylamin-6-sulfosäure unlöslich ist, sind die aus Tetrazoditolyl und Tetrazodiäthyldiphenyl hergestellten Farbstoffe in Wasser löslich.

Im Uebrigen bieten die neuen aus Tetrazodiäthyldiphenyl hergestellten Farbstoffe nichts Bemerkenswerthes, was sie von den bekannten analogen Farbstoffen charakteristisch unterscheiden würde.